

COSMETIC

Patent number: JP5112430
Publication date: 1993-05-07
Inventor: KURODA AKIHIRO; others: 01
Applicant: KANEBO LTD
Classification:
- **international:** A61K7/02; A61K7/032; A61K7/42; C08L83/05; C09C3/12
- **european:**
Application number: JP19910299667 19911018
Priority number(s):

Abstract of JP5112430

PURPOSE: To obtain cosmetics having excellent coloring property, water repellency and touch.

CONSTITUTION: The objective cosmetics comprising blending modified powder obtained by coating powders with a mixture of a methylhydrodienepolysiloxane and an 8-14C straight-chain hydrocarbon having one double bond at the ends at a weight ratio of methylhydrodienepolysiloxane of 1-15 pts.wt. and straight-chain hydrocarbon of 0.03-3 pts.wt., based on 100 pts.wt. powders and then subjecting the coated powders to heat treatment at 70-120 deg.C for 0.3-4hr and further at 120-200 deg.C for 1-8hr.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-112430

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/02	P	8615-4C		
7/032		8615-4C		
7/42		7252-4C		
C 0 8 L 83/05	L R Y	8319-4J		
C 0 9 C 3/12	P H C	6904-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-299667

(22)出願日 平成3年(1991)10月18日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 黒田 章裕

神奈川県平塚市菟平14番9号

(72)発明者 前野 清

神奈川県茅ヶ崎市美住町15番41号

(54)【発明の名称】 化粧料

(57)【要約】

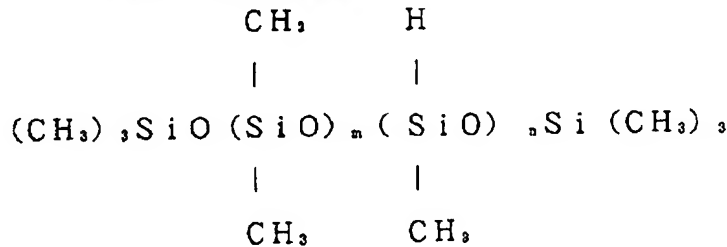
【目的】 発色、撥水性、感触に優れた化粧料を提供することを目的とする。

【構成】 粉体類をメチルヒドロジェンポリシロキサンと、末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素の混合物にて、粉体類とメチルヒドロジェンポリシロキサンと直鎖状炭化水素の重量比が粉体類100重量部に対して、メチルヒドロジェンポリシロキサンが1～15重量部、直鎖状炭化水素が0.03～3重量部の割合にて被覆した後、70～120℃にて0.3～4時間加熱処理し、さらに120～200℃にて、1～8時間加熱処理して得られる改質粉体を配合することを特徴とする化粧料。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉体類を、メチルヒドロジェンポリシロキサンと、末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素の混合物にて被覆した後、70～120℃にて0.3～4時間加熱処理し、さらに120～200℃にて1～8時間加熱処理して得られる改質粉体を配合してなる化粧料であって、前記粉体類とメチルヒドロジェンポリシロキサンと直鎖状炭化水素との重量*



(但し、 $m+n=8\sim 25$, $m:n=1:2\sim 1:4$)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、分散性、撥水性に優れた改質粉体を配合し、肌に優れた感触を与え得る化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、粉体類にシリコン層を介してペンダント基を導入する技術としては、特開昭63-113081号公報に示されているように、粉体類を一度Si-H基を有するシリコン化合物で被覆した後、有機溶媒溶液中にて触媒を用い、二重結合または三重結合をもつ化合物を、シリコン皮膜表面のSi-H基と結合させてペンダント基とする方法がある。

【0003】 しかしながら、この方法は、粉体類のシリコン処理、ペンダント基導入という2工程からなるため、分散安定性等に優れた品質の製品が得られるといった特長はあるものの、工程数が多いという問題があった。

【0004】 また、ペンダント基導入に際し、塩化白金酸等の触媒を用いるため、化粧料のように触媒の残存が問題となる場合においては、得られた粉体類の洗浄に多くの注意を払う必要があった。

【0005】 一方、ペンダント基の導入とは異なるが、類似した技術として、特開昭55-136213号公報に、粉体類にメチルヒドロジェンポリシロキサンと油剤の混合物を被覆、加熱処理する技術が述べられている。

【0006】 この方法で得られる改質粉体は、メチルヒドロジェンポリシロキサンにより生じるシリコン皮膜を油剤によって改質し、粉体類の性能を向上したものであると考えられ、ペンダント基導入によるシリコン皮膜表面のみの改質とは異なっているが、製造工程が短

2

*比が、粉体類100重量部に対して、メチルヒドロジェンポリシロキサンが1～15重量部、直鎖状炭化水素が0.03～3重量部であることを特徴とする化粧料。

【請求項2】 メチルヒドロジェンポリシロキサンが、下記構造式にて示される構造をもつ請求項1記載の化粧料。

【化1】

い利点がある。しかしながら、これは油剤の導入を目的としたものであるため、不飽和直鎖状炭化水素の利用については検討されていないのが実情であった。

【0007】 本発明者等は、これらの問題点に鑑み鋭意研究した結果、粉体類を、メチルヒドロジェンポリシロキサンと末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素の混合物にて被覆処理した後、加熱処理することで、分散性、撥水性に優れた改質粉体を得、これを化粧料に配合することで、撥水性、感触に優れた化粧料が得られることを見いだした。

【0008】 すなわち、本発明の目的は、撥水性及び感触に優れた化粧料を提供することにある。

【0009】

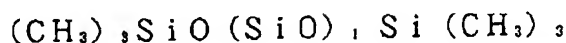
【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明の化粧料は以下のような構成をとる。すなわち、粉体類を、メチルヒドロジェンポリシロキサンと、末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素の混合物にて被覆した後、70～120℃にて0.3～4時間加熱処理し、さらに120～200℃にて1～8時間加熱処理して得られる改質粉体を配合してなる化粧料であって、前記粉体類とメチルヒドロジェンポリシロキサンと直鎖状炭化水素との重量比が、粉体類100重量部に対して、メチルヒドロジェンポリシロキサンが1～15重量部、直鎖状炭化水素が0.03～3重量部であることを特徴とする化粧料である。

【0010】 以下に本発明の構成を詳説する。本発明で用いられる粉体類は、例えば黄酸化鉄、赤酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、群青等の有色顔料、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム等の白色顔料、タルク、マイカ、セリサイト、カオリン、雲母、モンモリロナイト等の体質顔料、雲母チタン等のパール顔料、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム等の金属塩、N-アシルアスパラギン酸被覆マイ

カ等の有機物被覆顔料及び金属石鹸処理顔料、ナイロンパウダー、シルクパウダー、テフロンパウダー、セルロースパウダー、シリコーンパウダー、金染色シルクパウダー、ポリエチレンパウダー等の高分子粉体、シリカ、アルミナ等の無機粉体、青色404号等の色素、赤色2号A1レーキ等のレーキ顔料、更には、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、アルミナ被覆微粒子酸化チタン、*

H

|



|

CH₃

(但し、 $l=5\sim50$)

【化3】

CH₃

H

|

|



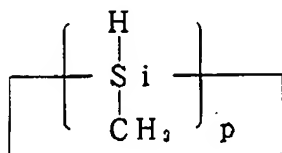
|

|

CH₃CH₃

(但し、 $m+n=8\sim50$ 、 n は4以上の整数)

【化4】



(但し、 $p=4\sim10$)

※

【化5】

CH₃

H

|

|



|

|

CH₃CH₃

(但し、 $m+n=8\sim25$ 、 $m:n=1:2\sim1:4$)

【0014】このメチルヒドロジェンポリシロキサンは、下記式に示される構造をもつ、従来多用されているメチルヒドロジェンポリシロキサンと比べて、反応性に富むため、より緩和な反応条件で皮膜を形成すること

*シリカ被覆微粒子酸化チタン等の微粒子粉体、ベントナイト等が挙げられる。

【0011】本発明で用いられるメチルヒドロジェンポリシロキサンは、下記の化2～化4に示す構造をもつ。

【化2】

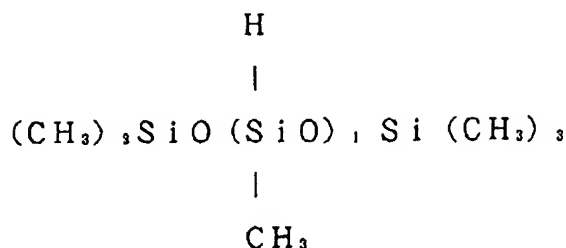
※【0012】また、これらのメチルヒドロジェンポリシロキサン類は高分子であり、分子量分布をもつため、上記 l 、 m 、 n 、 p の各値は、分子量分布の中心を示すものである。さらに、これらのメチルヒドロジェンポリシロキサンとしては、構造、分子量分布等の異なった2種類以上の化合物の混合物を用いることができる。

【0013】本発明で用いるメチルヒドロジェンポリシロキサンのうち、最も好ましい構造を下記式に示す。

【化5】

ができる。さらに、その分子骨格中にジメチルシロキサンユニットをもつことで、従来に比べてより柔軟性に富んだ皮膜が得られる特長がある。

【化6】



(但し、 $l=30\sim40$)

【0015】本発明で用いる末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素の例としては、1-オクテン(沸点121℃)、1-デセン(沸点172℃)、1-ドデセン(沸点213℃)、1-テトラデセン(沸点256℃)が挙げられる。

【0016】本発明で用いるメチルヒドロジェンポリシロキサン系の粉体類に対する被覆割合は、粉体類100重量部に対し、メチルヒドロジェンポリシロキサン1～15重量部とし、好ましくは2～10重量部とする。

【0017】本発明で用いる末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素の粉体類に対する被覆割合は、粉体類100重量部に対し、同直鎖状炭化水素0.03～3重量部とし、好ましくは、0.3～1重量部とする。

【0018】本発明で用いる粉体類にメチルヒドロジェンポリシロキサンと末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素との混合物を被覆する方法としては、以下に示す各方法が例示されるが、1.の乾式処理法が最も好ましい。

1. 乾式処理法; 溶剤を用いず、ヘンシェルミキサー等の攪拌、混合装置により混合、分散を行う方法。

2. 湿式処理法; 溶剤を用い、粉体類とメチルヒドロジェンポリシロキサンと末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素とからなるスラリーを形成した後、溶剤を留去する方法。

3. メカノケミカル法; オングミル、ボールミル等の装置を用い、粉体表面にメチルヒドロジェンポリシロキサンと末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素をメカノケミカル反応を用いて被覆する方法。

【0019】本発明で用いる加熱処理方法としては、送風乾燥機、ガス乾燥機、電気炉等の加熱装置を用いることができる。但し、加熱処理中にシリコン等の可燃物蒸気が加熱装置内に充満することを防ぐため、加熱処理中は空気を循環させ、排出されたガスを捕集する装置を設置することが好ましい。

【0020】本発明で用いる加熱処理条件は2つの工程からなる。第1の工程では、70～120℃の加熱温度にて0.3～4時間加熱処理を行う。第2の工程では、120～200℃の加熱温度にて1～8時間加熱処理を行う。

【0021】第1の工程によって、メチルヒドロジェンポリシロキサン中の低沸点成分の気化及び顔料表面の被覆が生じる。しかし、メチルヒドロジェンポリシロキサン中のSi-H基の重合架橋反応は十分に進行していないため、第1の工程終了の段階では撥水性等の性能が充分でない。そこで、第2の工程において、第1の工程で不充分であったSi-H基の重合架橋反応を進行させることにより、撥水性に富んだ被覆処理顔料を得ることができる。

【0022】本発明では、メチルヒドロジェンポリシロキサンが重合する際に、メチルヒドロジェンポリシロキサン中のSi-H基と、末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素中の二重結合との間で反応が生じ、得られるシリコンの皮膜が改質される結果、粉体類の感触に影響が生じる。

【0023】また、本発明では、重合触媒を使用せず、熱的条件のみによってSi-H基と二重結合との反応を進めているため、Si-H基との反応にあたる二重結合の割合は少なく、シリコンの皮膜の改質に作用している、末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素の割合は少量であると考えられる。

【0024】反応にあたらなかった、末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素は、加熱処理中に気化し反応系外に除去される結果、粉体表面での残留は少なく、直鎖状炭化水素固有の臭いも粉体類には残らない。

【0025】本発明の化粧料には、上記の改質粉体以外に、通常化粧料に用いられる粉体類、油剤、界面活性剤、香料、防腐剤、殺菌剤、溶剤、水等を同時に配合することができる。

【0026】本発明の化粧料の種類としては、ファンデーション、白粉、頬紅、プレストパウダー、チークカラー、口紅、アイシャドウ、アイライナー、ネイルカラー、サンスクリーン、ベースファンデーション等が挙げられる。

【0027】

【実施例】以下、製造例、実施例、及び比較例によって本発明を詳細に説明する。尚、本実施例に記載の発色の評価方法は以下の通りである。

発色の評価方法

未処理の粉体類と製造例に記載の粉体類を用い、ローラーにてアマニ油中に10重量%の割合で混合した後、ガ

ラス板上に引き伸ばした。色差計を用い、それぞれの着色アマニ油の色を測色し、未処理の粉体類を用いた場合と比べて、製造例に記載の粉体類を用いた場合の色の変化を ΔE で表した。 ΔE の大きさに応じて、表1に示す基準に従って評価を行った。その結果を表3に示す。

【0028】

【表1】

ΔE	評 価
0.3以下	×
0.3~0.7	△
0.7以上	○

【0029】実施例、比較例に記載の、撥水性、感触の評価方法は以下の通りである。

1. 撥水性の評価方法

実施例及び比較例で製造した化粧料を右内腕部に塗布し、30℃の流水（毎分5リットル）を化粧料の上に流した。そして、目視によって化粧料の撥水性が失われるまでの時間を測定し、表2に示す基準に従い、撥水性の評価を行った。その結果を表4に示す。

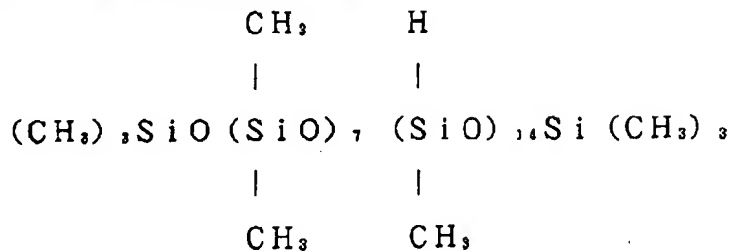
【0030】

【表2】

時 間 (分)	評 価
5分以内	×
5~15分	○
15分以上	◎

【0031】2. 感触の評価方法

各実施例及び比較例によって製造した化粧料を用い、2*



【0033】製造例2

雲母チタン1Kgに、下記式に示す構造をもつメチルハイドロジェンポリシロキサン30gと下記式に示す構造をもつメチルハイドロジェンポリシロキサン10g及び1-オクテン（沸点121℃）3gを加え、ヘンシェルミキサーを用いて攪拌、混合した後、アトマイザーを用いて粉碎を行った。送風乾燥機を用い、70℃にて2時間加熱処理を行った後、さらに140℃にて5時間加熱処理を行い、改質した雲母チタンを得た。

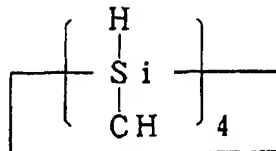
*2~45才の男女計10人を対象として、感触の評価を行った。その結果を表4に示す。表4において、数値は各評価項目に対して10人中何人が判定したかを示すものであり、10ならば10人全員が、1ならば10人中1人が判定したことを示す。

【0032】製造例1

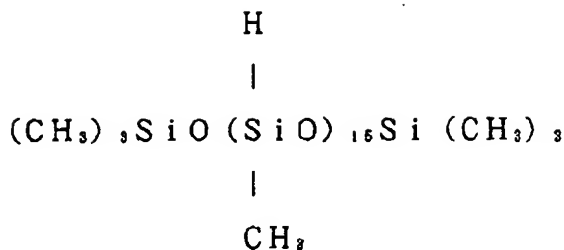
ベンガラ1Kgに、下記式に示す構造をもつメチルハイドロジェンポリシロキサン50g及び1-テトラデセン（沸点256℃）15gを加え、ヘンシェルミキサーを用いて攪拌、混合した後、自由粉碎機を用いて粉碎を行った。送風乾燥機を用い、100℃にて2時間加熱処理を行った後、160℃にて2時間加熱処理を行い、改質したベンガラを得た。同様に、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化チタン、タルク、セリサイトを処理した。このようにして得られた改質粉体は撥水性に富んでいた。

【化7】

【化8】



【化9】

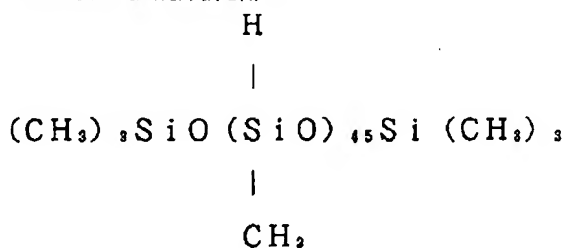


【0034】製造例3

微粒子酸化チタン（平均粒径15 μm ）100gに、下
記式に示す構造をもつメチルヒドロジェンポリシロキ
サン12gと1-ドデセン（沸点213℃）0.15g
を、ミキサーを用いて混合粉碎した後、送風乾燥機を用*

*いて110℃にて3時間加熱処理を行った後、180℃
にて8時間加熱処理を行い、改質した微粒子酸化チタン
を得た。

【化10】

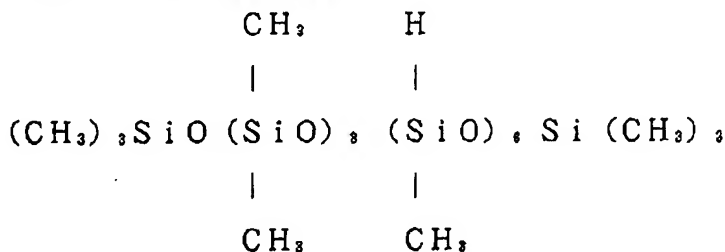


【0035】製造例4

シリコーン樹脂ビーズ100gに、下記式に示す構造を
もつメチルヒドロジェンポリシロキサン2gと1-デ
セン（沸点172℃）0.2g及びn-ヘキサン150
gを加え、攪拌混合した後、n-ヘキサンを留去した。※

※ついで送風乾燥機を用いて100℃にて0.5時間加熱
処理を行った後、130℃にて8時間加熱処理を行い、
改質したシリコーン樹脂ビーズを得た。

【化11】

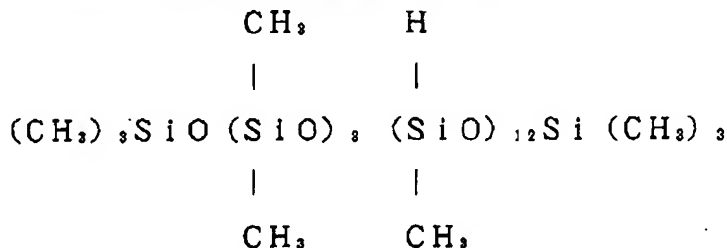


【0036】製造例5

タルク1Kgに、下記式に示す構造をもつメチルヒド
ロジェンポリシロキサン40g及び1-ドデセン（沸点1
72℃）30gを加え、ヘンシェルミキサーを用いて攪
拌、混合した後、自由粉碎機を用いて粉碎を行った。送

☆風乾燥機を用い80℃にて1時間加熱処理を行った後、
140℃にて4時間加熱処理を行い、改質したタルクを
得た。同様にカオリンを処理し、改質したカオリン
を得た。

【化12】



【0037】実施例1 ファンデーション

製造例1、4で製造した処理粉体を用い、下記の処方に

て、ファンデーションを作成した。

11

12

成分A	セリサイト（製造例1）	46.2部
	タルク（製造例1）	20.0部
	酸化チタン（製造例1）	14.0部
	ベンガラ（製造例1）	1.0部
	黄酸化鉄（製造例1）	3.0部
	黒酸化鉄（製造例1）	0.3部
	シリコーン樹脂ビーズ（製造例4）	1.0部
成分B	流動パラフィン	3.0部
	スクワラン	5.0部
	メチルポリシロキサン	4.0部
	ソルビタンモノオレレート	2.0部
	防腐剤	0.2部
	香料	0.3部

成分Aをヘンシェルミキサーに入れ5分間混合し、これに予め均一に混合溶解してある成分Bを徐々に添加して引き続き10分間混合した。次いで、これを粉砕機で破碎した。その後プレス充填して製品とした。

*

成分A	マイカ	46.2部
	タルク	20.0部
	酸化チタン	15.0部
	ベンガラ	1.0部
	黄酸化鉄	3.0部
	黒酸化鉄	0.3部
	シリコーン樹脂ビーズ	1.0部
成分B	流動パラフィン	3.0部
	スクワラン	5.0部
	メチルポリシロキサン	4.0部
	ソルビタンモノオレレート	2.0部
	防腐剤	0.2部
	香料	0.3部

成分Aをヘンシェルミキサーに入れ5分間混合し、これに予め均一に混合溶解してある成分Bを徐々に添加して引き続き10分間混合した。次いで、これを粉砕機で破碎した。その後プレス充填して製品とした。

※

成分A	群青	11.0部
	ステアリン酸亜鉛	8.0部
	雲母チタン（製造例2）	33.0部
	タルク（製造例5）	21.0部
	カオリン（製造例5）	9.5部
成分B	ミリスチン酸オクチルドデシル	4.5部
	ラノリン	4.5部
	シリコーン油	2.0部
	ワセリン	2.0部
	香料	0.5部

成分Aをヘンシェルミキサーに入れ5分間混合し、これに予め均一に混合溶解してある成分Bを徐々に添加して引き続き10分間混合した。次いで、これを粉砕機で破碎した。その後プレス充填して製品とした。

成分A	群青	11.0部
	ステアリン酸亜鉛	8.0部

*【0038】比較例1 ファンデーション

処理を行っていない粉体を用い、下記の処方にて、ファンデーションを作成した。

※【0039】実施例2 アイシャドウ

製造例2及び5で製造した処理粉体を用い、下記の処方にて、アイシャドウを作成した。

【0040】比較例2 アイシャドウ

処理を行っていない粉体を用い、下記の処方にて、アイシャドウを作成した。

13

14

雲母チタン	33.0部
タルク	21.0部
カオリン	9.5部
成分B ミリスチン酸オクチルドデシル	4.5部
ラノリン	4.5部
シリコーン油	2.0部
ワセリン	2.0部
香料	0.5部

成分Aをヘンシェルミキサーに入れ5分間混合し、これに予め均一に混合溶解してある成分Bを徐々に添加して引き続き10分間混合した。次いで、これを粉碎機で破砕した。その後プレス充填して製品とした。

*【0041】実施例3 サンオイル

10 製造例3で製造した処理粉体を用い、下記の処方にて、アイシャドウを作成した。

成分A 微粒子酸化チタン（製造例3）	10.0部
成分B 環状メチルポリシロキサン（SH244 東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）	20.0部
メチルポリシロキサン（5cst）	20.0部
メチルポリシロキサン（500cst）	4.5部
グリセリン	1.0部
エタノール	44.0部
防腐剤	0.2部
香料	0.3部

均一に混合溶解してある成分Bに成分Aを徐々に添加し、15分間サンドミルを用いて混合し、製品とした。

※処理を行っていない粉体を用い、下記の処方にてアイシャドウを作成した。

【0042】比較例3 サンオイル

※

成分A 微粒子酸化チタン	10.0部
成分B 環状メチルポリシロキサン（SH244 東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）	20.0部
メチルポリシロキサン（5cst）	20.0部
メチルポリシロキサン（500cst）	4.5部
グリセリン	1.0部
エタノール	44.0部
防腐剤	0.2部
香料	0.3部

均一に混合溶解してある成分Bに成分Aを徐々に添加し、15分間サンドミルを用いて混合し、製品とした。本製品は7日後、微粒子酸化チタンが凝集した。

【表4】

【0043】製造例1で製造したベンガラ、黄酸化鉄の発色の評価を表3に示す。この表をみれば、製造例の改質粉体は未処理の粉体に比べて発色に富んでいることが判る。

【表3】

粉 体	評 価
ベンガラ	△
黄酸化鉄	○

【0044】

実施例	撥水性	感触が良い
実施例1 比較例1	○ ×	10 6
実施例2 比較例2	△ ×	10 7
実施例3 比較例3	○ △	9 5

【0045】表4より、本発明の化粧料が、撥水性に富み、感触に優れていることが判る。また、表3及び実施

15

例3、比較例3の結果より、未処理の粉体を用いた化粧料は本発明の化粧料に比べ分散性に劣るため、粉体の二次凝集に起因する発色の悪化等の変化が生じたものと考えられる。

【0046】

【発明の効果】以上のことから、本発明が、粉体類を、

16

メチルヒドロジェンポリシロキサンと末端に二重結合を1つ有する炭素数8～14の直鎖状炭化水素の混合物にて被覆処理した後、加熱処理した改質粉体を配合することで、発色、撥水性、感触に優れた化粧料を提供することは明らかである。